

[特許]2003-403692

[受付日]平成19.05.15

【物件名】

刊行物2

1

【添付書類】

刊行物2

09

(16)日本特許庁 (JP)

(18)公開特許公報 (A)

(19)特許出願番号

特開2002-276842

(P2002-276842A)

(20)公開日 平成14年9月23日(2002.9.25)

(21)請求項

請求項番号

P1

請求項(参考)

C 23 C 22/07

4 D 076

B 05 D 1/30

B 05 D 1/30

Z 4 F 100

7/14

7/14

J 4 J 038

B 32 B 15/08

B 32 B 15/08

Q 4 K 026

C 09 D 5/00

C 09 D 5/00

Z 4 K 044

審査請求 水請求 機械類の第14 OL (生10頁) 是検更に該く

(21)出願番号

特2001-74915(P2001-74915)

(21)出願人

000001403

東京ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町38番1号

(22)出願日

平成13年3月15日(2001.3.15)

(22)発明者

山本 武人

兵庫県尼崎市神崎町38番1号 17号1号 間

西ペイント株式会社内

(23)発明者

井田 勝彦

兵庫県尼崎市神崎町38番1号 17号1号 間

西ペイント株式会社内

(24)共同者

阿久井 順

兵庫県尼崎市神崎町38番1号 17号1号 間

西ペイント株式会社内

是検更に該く

(25)【実用の名称】耐食性に優れた焼結鋼板

(27)【要約】

【課題】クロム酸処理、リン酸塗装に代わるクロムフリーの下地処理剤による防腐処理を施した耐食性に優れた焼結鋼板を提供すること。

【解決手段】下地金属材料の表面に、(A)加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低錯合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低錯合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水溶液、(B)リン酸系化合物、金属表面水溶液及び金属表面水溶液から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C)PH7以下で安定な水性高分子化合物を含有することを特徴とする下地処理剤による皮膜が形成され、該表面処理皮膜上に下塗り剤を介して又は介さずに上塗り塗膜が形成されてなる耐食性に優れた焼結鋼板。

[特許] 2003-403692

[受付日] 平成19.05.15

2

(2)

特開2002-275642

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下地金属材料の表面に、(A) 加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低結合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低結合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B)リン酸系化合物、金属界面活性剤及び金属界面活性剤樹脂から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C) pH 7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下地処理剤による皮膜が形成され、該下地処理皮膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜が形成されてなる耐食性に優れた塗装鋼板。

【請求項2】 水性液(A)が、酸化チタンゾルの存在下で、加水分解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低結合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液(A-1)であることを特徴とする請求項1に記載の塗装鋼板。

【請求項3】 水性液(A)が、過酸化水素水中にチタン化合物を添加して調製されたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の塗装鋼板。

【請求項4】 加水分解性チタン化合物が、加水分解して水酸基になる基を含有するチタンモノマーであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の塗装鋼板。

【請求項5】 加水分解性チタン化合物低結合物が、加水分解して水酸基になる基を含有するチタンモノマーの低結合物であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の塗装鋼板。

【請求項6】 加水分解性チタン化合物が、一般式T1 (OR)<sub>n</sub> (式中、RはCH<sub>2</sub>—もしくは長鎖なって烷基CH<sub>2</sub>—Sのアルキル基を示す) であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の塗装鋼板。

【請求項7】 上記低結合物が、結合度2~30であることを特徴とする請求項1、2又は5に記載の塗装鋼板。

【請求項8】 チタン化合物と過酸化水素水との混合剤合が、チタン化合物10重量部に対して過酸化水素が0.1~100重量部であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の塗装鋼板。

【請求項9】 化合物(B)が、リン酸、メタリン酸、結合リン酸、結合メタリン酸、リン酸ガ、メタリン酸ガ、結合リン酸ガ、結合メタリン酸ガ、ジルコニウム等の水溶性チタン界面活性剤、水溶性チタン界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1に記載の塗装鋼板。

【請求項10】 化合物(B)の配合割合が、チタンを含む水性液(A)の濃縮分100重量部に対して1~400重量部であることを特徴とする請求項1又は9に記載の塗装鋼板。

【請求項11】 水性有機高分子化合物(C)が、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアルキレンゲリコール系樹脂、オレフィンカルボン酸系樹脂の少なくとも1種の樹脂から選ばれる水性有機高分子化合物であることを特徴とする請求項1に記載の塗装鋼板。

【請求項12】 水性有機高分子化合物(C)の配合割合が、チタンを含む水性液(A)の濃縮分100重量部に対して10~2,000重量部であることを特徴とする請求項1又は11に記載の塗装鋼板。

【請求項13】 下地処理剤が、pH 1~7の水性液であることを特徴とする請求項1乃至2のいずれか1項に記載の塗装鋼板。

【請求項14】 下地金属材料の表面に、(A) 加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低結合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低結合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B)リン酸系化合物、金属界面活性剤及び金属界面活性剤樹脂から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C) pH 7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下地処理剤を乾燥膜厚が0.001~1.0 μmとなるように塗布、乾燥させた後、該下地処理皮膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜を形成させる耐食性に優れた塗装鋼板の製造方法。

【説明の詳細な说明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 クロム酸処理、リン酸処理に代わるクロムフリーの下地処理剤による防腐処理を施した、耐食性に優れた塗装鋼板に関するもの。

【0002】

【従来の技術及びその問題】 従来、溶接鋼板、亞鉄系めっき鋼板、アルミニウム鋼板等の金属材料への表面処理として、クロム酸塗装処理及びリン酸塗装処理が一般に行われているが、クロムの毒性が問題になっている。クロム酸塗装処理は、処理工程でのクロム酸濃度ヒュームの採取の問題、排水処理設備に多大の費用を要すること、さらには化成處理被膜からのクロム酸の溶出による問題などがある。また6種クロム化合物は、IARC (International Agency for Research on Cancer Review) を始めとして多くの公的機関が人体に対する発癌性物質に指定しており優れて有害な物質である。

【0003】 またリン酸塗装処理では、リン酸塗装処理後、通常、クロム酸によるリンス処理を行うためクロム処理の問題があるとともに、リン酸塗装処理剤中の反応促進剤、金属イオンなどの排水処理、被処理表面からの金属イオンの溶出によるステッジ処理の問題がある。

【0004】 クロム酸塗装処理やリン酸塗装処理以外の処理方法としては、(i) 重消散アルミニウムを含有する

[受付日] 平成19.05.15

3

(1)

特許 2002-276642

5

水溶液で処理した後、150～550℃の温度で加熱する表面処理方法（特公昭53-28857号公報参照）、（2）タンニン酸を含有する水溶液で処理する方法（特開昭51-7123号公報参照）などが既報され、また、（3）亞硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、イミダゾール、芳香族カルボン酸、界面活性剤による処理方法もしくはこれらを組合せた処理方法が行われている。

【0005】しかしながら、（1）の方法は、この上に塗料を塗装する場合、塗料の密着性が十分でなく、また、（2）の方法は、耐食性があり、（3）の方法は、いずれも高湿多湿の雰囲気に暴露された場合の耐食性が劣るという問題がある。

【0006】また、膜厚数μm以下の鋼板の被覆を有する亜鉛系鋼板として、特開昭58-224174号公報、特開昭60-50170号公報、特開昭60-50180号公報などには、亜鉛系めっき鋼板を基材とし、これにクロメート被膜を形成し、さらにこの上に最上層として有機樹脂シリケート被膜を形成した防錆鋼板が知られており、このものは、加工性及び耐食性に優れた性質を有する。しかしながら、この防錆鋼板はクロメート被膜を有するため、前記したと同様にクロメートイオンによる安全衛生面の問題があった。また、この防錆鋼板からクロメート被膜を除いた鋼板では、いまだ耐食性が十分ではない。

【0007】また、リン酸塩処理は皮膜形成に関与しなかったリン酸化合物がスラッジとして沈殿し、このスラッジを廃棄物として処理する必要があり、環境対策および処理コスト等の問題がある。

【0008】本発明の目的は、クロム酸処理、リン酸塩処理に代わるクロムフリーの下地処理剤による防錆処理を施した、耐食性に優れた防錆鋼板を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、金属用防錆剤として、特にチタンを含む水性液、リン酸化合物、金属表面化水素酸及び金属表面化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び水性有機高分子化合物を配合してなる下地処理剤を用いてなる防錆鋼板が上記目的を達成するものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】かくして本発明によれば、下地金属材料の表面に、（A）加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低錯合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低錯合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、（B）リン酸塩化合物、金属表面化水素酸及び金属表面化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び（C）pH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下地処理剤による皮膜が形成され、該下地処理皮膜上に下塗り塗膜を介して又は介さず

に上塗り塗膜が形成されたものである耐食性に優れた防

錆鋼板が提供される。

【0011】

【説明の実施の形態】本発明の防錆鋼板は、下地金属材料の表面に、クロム酸処理又はリン酸塩処理の代わりに、特定の下地処理剤による下地処理皮膜を形成すると共に特徴があり、該下地処理皮膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずして上塗り塗膜を形成することで耐食性に優れた防錆鋼板を得ることができる。

【0012】まず、上記下地処理剤について説明する。

【0013】下地処理剤

本発明に用いられる下地処理剤は、チタンを含む水性液（A）、リン酸化合物、金属表面化水素酸及び金属表面化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物（B）及び水性有機高分子化合物（C）を含有するものである。

【0014】チタンを含む水性液（A）

下地処理剤で使用されるチタンを含む水性液（A）は、加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低錯合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低錯合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液である。該水性液としては、上記したものであれば特に制限なしに從前から公知のものを適宜選択して使用することができる。

【0015】上記した加水分解性チタン化合物は、チタンに直接結合する加水分解性基を有するチタン化合物であって、水、水蒸気などの水分と反応することにより水酸化チタンを生成するものである。また、加水分解性チタン化合物において、チタンに結合する基の全てが加水分解性基であっても、もしくはその一部が加水分解された水酸基であってもどちらでも構わない。

【0016】加水分解性基としては、上記した様に水分と反応することにより水酸化チタンを生成するものであれば特に制限されないが、例えは、低級アルゴキシル基やチタンと結合形成する基（例えば、ハログン原子（塩素等）、水素原子、過酸イオン等）が挙げられる。

【0017】加水分解性基として低級アルゴキシル基を含有する加水分解性チタン化合物としては、特に一般式T1～OR<sub>2</sub>（式中、Rは同一もしくは異なるて炭素数1～5のアルキル基を示す）のテトラアルゴキシチタンが好ましい。炭素数1～6のアルキル基としては、例えは、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、iso-ブロピル基、カーブチル基、iso-ブチル基、n-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

【0018】また、加水分解性基としてチタンと塩を形成する性を有する加水分解性チタン化合物としては、塩化チタン、硫酸チタン等が代表的なものとして挙げられる。

【0019】加水分解性チタン化合物低錯合物は、上記した加水分解性チタン化合物同士の低錯合物である。該低錯合物は、チタンに結合する基の全てが加水分解性基であっても、もしくはその一部が加水分解された水酸基

[特許]2003-409692

[受付日]平成19.05.15

4

(4)

特開2002-275642

5

であってもどちらでも構わない。

【0020】また、塩化チタンや硫酸チタン等の水溶液とアンモニアや苛性ソーダ等のアルカリ溶液との反応により得られるオルトチタン酸(水酸化チタンゲル)も低分子物として使用できる。

【0021】上記した水分解性チタン化合物低分子化合物又は水酸化チタン低分子化合物における結合度は、2~30の化合物が使用可能で、特に結合度2~10の範囲内のものを使用することが好ましい水性液(A)としては、上記したチタン化合物と過酸化水素水とを反応させることにより得られるチタンを含む水性液であれば、従来から公知のものを特に制限なしに使用することができる。具体的には下記のものを挙げることができる。

【0022】①合水酸化チタンのゲルあるいはソルと過酸化水素水を試用して得られるチタニカルイオン過酸化水素錯体あるいはチタン酸(ペルオキソチタン水和物)水溶液(特開昭63-35418号及び特開平1-224220号公報参照)。

【0023】②塩化チタンや硫酸チタン水溶液と堿基性溶液から製造した水酸化チタンゲルと過酸化水素水を作成させ、合成することで得られるチタニア酸成形用液体(特開平9-71418号及び特開平10-57518号公報参照)。

【0024】また、上記したチタニア酸成形用液体において、チタンと堿を形成する基を有する過酸化チタンや硫酸チタン水溶液とアンモニアや苛性ソーダ等のアルカリ溶液とを反応させることによりオルトチタン酸と呼ばれる水酸化チタンゲルを生成させる。次いで水を用いたデカントーションによって水酸化チタンゲルを分離し、よく水洗し、さらに過酸化水素水を加え、余分な過酸化水素を分解除去することにより、黄色透明性液体を得ることができ。

【0025】上記、比較したオルトチタン酸はOH四重の置換や水素結合によって高分子化したゲル状態であり、このままではチタンを含む水性液としては使用できない。このゲルに過酸化水素水を滴下するとOH的一部分が過酸化状態になりペルオキソチタン酸イオンとして消滅、あるいは、高分子鎖が低分子に分離された一種のソル状態になり、余分な過酸化水素は水と酸素になって分解し、無機酸成形用のチタンを含む水性液として使用できるようになる。

【0026】このソルはチタン粒子以外に硫酸原子と水酸原子しか含まないので、乾燥や焼成によって酸化チタンに変化する場合、水と酸素しか発生しないため、ソルゲル法や硫酸塩等の熱分解に必要な炭素成分やハロゲン成分の除空が必要でなく、従来より低温でも比較的容易の良い乾燥性の酸化チタン酸を作成することができる。

【0027】③塩化チタン半硫酸チタンの複数チタン化合物水溶液に過酸化水素水を加えてペルオキソチタン水溶液を形成させ、これに堿基性物質を添加して得られた溶液を放置もしくは加熱することによってペルオキソチタ

ンの複数重合体の沈殿物を形成させた後、少なくともチタン含有原料溶液に由来する水以外の複数成分を除去し、さらに過酸化水素を作成させて得られるチタン酸化物形成用溶液(特開2002-247638号及び特開2002-247639号公報参照)。

【0028】本発明で使用する水性液(A)は、上記公知の方法で得られるチタンを含む水性液を用いることができるが、さらに、塩酸化水素水中にチタン化合物を添加して過酸化方法により得られるチタンを含む水性液を用いることができる。該チタン化合物としては、前記一般式T1~T5のアルキル基を示す)で表される加水分解して水酸基になる基を含有する加水分解性チタン化合物やその加水分解性チタン化合物低分子物を用することが好ましい。

【0029】加水分解性チタン化合物及び/又はその低分子物(以下、これらの中を単に「加水分解性チタン化合物」と略す)と過酸化水素水との混合割合は、加水分解性チタン化合物:10重量部に対して過酸化水素水:0.1~100重量部、特に1~20重量部の範囲内が好ましい。過酸化水素濃度:0.1重量部未満になるとキレート活性が十分でなく白濁沈殿してしまう。一方、100重量部を超えると未反応の過酸化水素が現存し易く財庫中に危険な活性酸素を放出するので好ましくない。

【0030】過酸化水素水の過酸化水素濃度は特に限定されないが3~30重量%の範囲内であることが取り扱いやすさ、操作性等に關係する生成液の形状の点で好ましい。

【0031】また、加水分解性チタン化合物を用いてなる水性液(A)は、加水分解性チタン化合物を過酸化水素水と反応温度1~70℃の範囲内で10分~20時間反応させることにより得られる。

【0032】加水分解性チタン化合物を用いてなる水性液(A)は、加水分解性チタン化合物と過酸化水素水とを反応させることにより、加水分解性チタン化合物が水で加水分解されて水酸基含有チタン化合物を生成し、次いで過酸化水素が生成した水酸基含有チタン化合物に配位するものと推測され、この加水分解反応及び過酸化水素による配位が同時に起こることにより得られるものであり、室温域で安定性が極めて高く長期の保存に耐えるキレート液を生成する。従来の製法で用いられる水酸化チタンゲルはT1-O-T1結合により部分的に三次元化しており、このゲルと過酸化水素を反応させた物とは組成、安定性に同じ本質的に異なる。

【0033】加水分解性チタン化合物を用いてなる水性液(A)を80℃以上で加熱処理あるいはオートクレーブ処理を行うと結晶化した酸化チタンの結晶粒子を含む酸化チタン分離が得られる。80℃未満では十分に酸化チタンの結晶化が進まない。このようにして製造さ

50

[特許] 2003-403692

[受付日] 平成19.05.15

5

(5)

7

れた酸化チタン分散液は、酸化チタン懸濁粒子の粒子径が $10\text{ nm}$ 以下、好ましくは $1\text{ nm}$ ~ $6\text{ nm}$ の範囲である。また、該分散液の外観は半透明状のものである。該粒子径が $10\text{ nm}$ より大きくなると透明性が低下( $1\mu\text{ m}$ 以上でフレキシブル)するので好ましくない。この分散液も同様に使用することができます。

【0034】加水分解性チタン化合物 $\alpha$ を用いてなる水性液(A)は、鋼板材料に塗布乾燥、または低温で加熱処理することにより、それ自体で付着性に優れた透明な酸化チタン膜を形成できる。

【0035】加熱処理温度としては、例えば $200^\circ\text{C}$ 以下、特に $150^\circ\text{C}$ 以下の温度で酸化チタン膜を形成することが好ましい。

【0036】加水分解性チタン化合物 $\alpha$ を用いてなる水性液(A)は、上記した温度により水酸基を若干含む非晶質(アモルフス)の酸化チタン膜を形成する。

【0037】また、 $80^\circ\text{C}$ 以上の加熱処理をした酸化チタン分散液は透明するだけで結晶性的酸化チタン膜が形成できるため、加熱処理をできない材料のコーティング材として有用である。

【0038】本発明において、水性液(A)として、さらに、酸化チタンソルの存在下で、上記と同様の加水分解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低結合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタン化合物水溶液(以下、「水性液(A-1)」と略す)を使用することができる。加水分解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低結合物(即ち加水分解性チタン化合物 $\alpha$ )としては、上記した式 $A-1$ (OB)

・(式中、Rは同一もしくは異なって既定式1~5のアルキル基を示す)で表される加水分解して水酸基になる基を含有するチタンモノマーやその加水分解性チタン化合物低結合物を使用することが好ましい。

【0039】上記した酸化チタンソルは、無定形チタニア、アナタース型チタニア懸濁粒子が水(必要に応じて、例えば、アルコール系、アルコールエーテル系等の水性有機溶剤を含有しても構わない)に分散したソルである。

【0040】上記した酸化チタンソルとしては既来から公知のものを使用することができる。酸化チタンソルとしては、例えば、(1)酸化チタンや酸化チタニルなどの含チタン化合物を加水分解して得られるもの、(2)チタンアルゴキシド等の有機チタン化合物を加水分解して得られるもの、(3)四塩化チタン等のハロゲン化チタン複数を加水分解又は中和して得られるもの等の酸化チタン複数を水に分散した無定形チタニアソルや酸化チタン複数を焼成してアナタース型チタン懸濁粒子としこのものを水に分散したものを使用することができる。無定形チタニアの焼成は少なくともアナターゼの結晶化温度以上の温度、例えば、 $400^\circ\text{C}$ ~ $500^\circ\text{C}$ 以上の温度で焼成すれば、無定形チタニアをアナターゼ型チ

20

特開2002-275642

8

タニアに変換させることができる。酸化チタンの水性ソルとして、例えば、TKS-201(ティカ(株)社製、商品名、アナタース型結晶形、平均粒子径 $6\text{ nm}$ )、TA-15(日産化学(株)社製、商品名、アナタース型結晶形)、STS-11(石原産業(株)社製、商品名、アナタース型結晶形)等が挙げられる。

【0041】加水分解性チタン化合物 $\alpha$ と過酸化水素水とを反応させるために使用する際の上記酸化チタンソルとチタン過酸化水素反応比との重量比率は $3/10\sim9/10$ 、好ましくは約 $10/90\sim90/10$ 範囲である。重量比率が $1/90$ 未満になると安定性、光反応性等酸化チタンソルを添加した効果が見られず、 $90/1$ を超えると透明性が劣るので好ましくない。

【0042】加水分解性チタン化合物 $\alpha$ と過酸化水素水との混合割合は、加水分解性チタン化合物 $\alpha$  10重量部に対して過酸化水素溶液 $0.1\sim100$ 重量部、特に $1\sim20$ 重量部の範囲内が好ましい。過酸化水素溶液で $0.1$ 重量部未満になるとレート形成が十分でなく白濁沈殿してしまう。一方、 $100$ 重量部を超過すると次反応の過酸化水素が残存し周囲中に危険な活性酸素を放出するので好ましくない。

【0043】過酸化水素水の過酸化水素濃度は特に規定されないが $3\sim30$ 重量%の範囲内であることが取り扱いやすさ、操作性に優れる生成液の固形分の点で好ましい。

【0044】また、水性液(A-1)は、酸化チタンソルの存在下で加水分解性チタン化合物 $\alpha$ を過酸化水素水と反応温度 $1\sim70^\circ\text{C}$ の範囲内で $10\text{分}\sim20\text{時間}$ 反応させることにより製造できる。

【0045】水性液(A-1)は、加水分解性チタン化合物 $\alpha$ を過酸化水素水と反応させることにより、加水分解性チタン化合物 $\alpha$ が水で加水分解されて水酸基含有チタン化合物を生出し、次いで過酸化水素が生成した水酸基含有チタン化合物に定位するものと推察され、この加水分解反応及び過酸化水素による配位が同時に起こることにより得られたものであり、無定形で安定性が極めて高く長時間の保存に耐えるレート液を生成する。從来の製法で用いられる水酸化チタンソルは $T-1-O-T$ 構造により部分的に三次元化しており、このゲルと過酸化水素水を反応させた物とは組成、安定性に制し本質的に異なる。また、酸化チタンソルを使用することにより、合成分時に一部結合反応が起きて堆積するのを防ぐようになる。その理由は結合反応物が酸化チタンソルの表面に吸着され、離脱状態での高分子化を防ぐためと考えられる。

【0046】また、チタンを含む水性液(A-1)を $80^\circ\text{C}$ 以上で加熱処理あるいはオートクレーブ処理を行うと結晶化した酸化チタンの結晶粒子を含む酸化チタン分散液が得られる。 $80^\circ\text{C}$ 未満では十分に酸化チタンの結晶化が進まない。このようにして製造された酸化チタン

[特許] 2003-403692

[受付日] 平成19.05.15

6

(6)

特開2002-275542

10

分散度は、酸化チタン高嶺粒子の粒子径が1.0 nm以下、好ましくは1 nm～5 nmの範囲である。また、該分散液の外観は半透明状のものである。該粒子径が1.0 nmより大きくなると過濾性が低下(1 μm以上でフレを生じる)するので好ましくない。この分散液も同様に使用することができる。

【0047】チタンを含む水性液(A-1)は、樹脂材料に笠布乾燥、または板幅で加熱乾燥することにより、それ自身で付着性に優れた緻密な酸化チタン膜を形成できる。

【0048】加熱處理温度としては、例えば200°C以下、特に150°C以下の温度で酸化チタン膜を形成することが好ましい。

【0049】チタンを含む水性液(A-1)は、上記した温度により水酸基を含むアクリル酸型の酸化チタン膜を形成する。

【0050】本発明の水性液(A)としては、中でも加水分解性チタン化合物を用いた上記水性液や水性液(A-1)が好適安定性、耐食性などに優れた性質を有するのでこのものを使用することが好ましい。

【0051】上記チタンを含む水性液(A)には、他の調味料やソルトを必要に応じて添加分散する事も出来る。調味料としては、市販されている酸化チタンソルト、酸化チタン粉末等、マイカ、タルク、シリカ、パリタ、クレート等が一例として挙げることができる。

#### 【0052】化合物(B)

下地処理剤の(B)成分である化合物は、リン酸系化合物、金属堿化水素酸及び金属堿化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物である。

【0053】上記リン酸系化合物としては、例えば、正リン酸、換リン酸、三リン酸、次亜リン酸、次リン酸、トリメタリン酸、二亞リン酸、ニリン酸、ピロリリン酸、ピロリン酸、メタジリン酸、メタリリン酸、リン酸(オルトリリン酸)、及びリン酸誘導体等のモノリン酸類及びこれらの塩類、トリポリリン酸、ヘトライリン酸、ヘキサリン酸、及び結合リン酸誘導体等の結合リン酸及びこれらの塩類等が挙げられる。これらの化合物は1種もしくは2種以上組合せて使用することができる。また、上記した酸を形成するアルカリ化合物としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等の有機又は無機アルカリ化合物が挙げられる。さらに、リン酸系化合物として水に溶解性のあるものを使用することが好ましい。

【0054】リン酸系化合物としては、特に、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ヘトライリン酸ナトリウム、メタリン酸、メタリン酸アンモニウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムなどが、塗布剤の防錆安定性又は塗膜の防錆性等に優れた効果を發揮することから、このものを使用することが好ましい。

【0055】本発明において、上記したチタンを含む水

性液(A)とリン酸系化合物との配合比は、該リン酸系化合物に結合する陰性リン酸基イオンがチタンイオンに配位することにより両者間で錯体構造を形成していると考えられる。

【0056】また、この様な反応は両者の成分を単に混合することにより容易に反応を行うことができる。例えば、常温(20°C)で約5分間～約1時間放置することにより、また混合物を強制的に過濾する場合には、例えば、約30～約70°Cで約1分間～約10分間加熱することができる。

【0057】上記、金属堿化水素酸及び金属堿化水素酸塩としては、例えば、ジルコニウム堿化水素酸、チタン堿化水素酸、鎌堿化水素酸、ジルコニウム堿化塩、チタン堿化塩、鎌堿化塩などを挙げることができる。金属堿化水素酸の塩を形成するものとしては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム等が挙げられるが、中でもカリウム、ナトリウムが好ましく、具体的として、ジルコニウム堿化カリウム、チタン堿化カリウム、鎌堿化カリウムなどが挙げられる。

【0058】リン酸系化合物、金属堿化水素酸及び金属堿化水素酸塩は1種では又は2種以上混ぜて用いることができる、化合物(B)の配合割合は、チタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に対して、1～400重量部、特に10～200重量部の範囲内が好ましい。

#### 【0059】水性有機高分子化合物(C)

下地処理剤は、上記した成分以外に水性有機高分子化合物(C)が配合される。水性有機高分子化合物(C)はpH7以下で水に溶けやすく溶解した有機高分子成分が凝聚して沈殿したり、また糊結やゲル化の性質を生じる恐れのない有機高分子化合物(C)自体の水性液の生成に優れたものであれば従来から公知のものを使用することができる。

【0060】水性有機高分子化合物(C)は、水溶性、水分散性またはエマルジョン性の形態を有するものを使用することができる。有機高分子化合物を水に水溶化、分散化、エマルジョン化させる方法としては、従来から公知の方法を使用して行うことができる。具体的には、有機高分子化合物として、单體で水溶化や水分散化できる官能基(例えば、水解基、カルボキシル基、アミノ(イミノ)基、スルフィド基、ホスフィン基などの少なくとも1種)を含有するもの及び必要に応じてそれらの官能基の一様又は全部を、酸性樹脂(カルボキシル基含有樹脂等)であればエタノールアミン、トリエチルアミン等のアミン化合物；アンモニア水；水溶化リチウム、水溶化ナトリウム、水溶化カリウム等のアルカリ金属水溶化物で中和したもの、また塩基性樹脂(アミノ基含有樹脂等)であれば、酢酸、乳酸等の脂肪酸；リン酸等の酸度で中和したものなどを使用することができます。

【0061】かかる水性有機高分子化合物(C)として

[特許] 2003-403692

[受付日] 平成19. 05. 15

7

(7)

特許2002-275642

12

は、例えば、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、オレフィン-カルボン酸系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリオキシアルキレン系を有する樹脂、ポリビニルアルコール、ポリグリセリン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどが挙げられる。

【0062】上記エポキシ系樹脂としては、エポキシ樹脂にアミンを付加してなるカチオン系エポキシ樹脂；アクリル酸性、ウレタン酸性等の酸性エポキシ樹脂などが適宜に使用できる。カチオン系エポキシ樹脂としては、例えば、エポキシ化合物と、1級モノーもしくはポリアミン、2級モノーもしくはポリアミン、1, 2級混合ポリアミンなどとの付加物（例えば米国特許第3 984 299号明細書参照）；エポキシ化合物とケチミン化された1級アミノ基を有する2級モノーまたはポリアミンとの付加物（例えば米国特許第4 017 433号明細書参照）；エポキシ化合物とケチミン化された1級アミノ基を有するヒドロキシル化合物とのエーテル化反応生成物（例えば特開昭59-143013号公報参照）などがあげられる。

【0063】上記エポキシ化合物は、数平均分子量が400~4,000、特に800~2,000の範囲内にあり、かつエンドシラントが1.0~2,000、特に400~1,000の範囲内にあるものが適している。そのようなエポキシ化合物は、例えば、ポリフェノール化合物とエピルロヒドリンとの反応によって得ることができ、ポリフェノール化合物としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 2-プロパン、4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-1-エチル)ブチル-1-エチル、2-プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 2, 2-エタン、4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどが挙げられる。

【0064】上記フェノール系樹脂としては、フェノール成分とホルムアルデヒド類とを反応樹脂の存在下で加熱して付加、縮合させて得られる高分子化合物を水溶化したものをお好適に使用することができる。出発原料である上記フェノール成分としては、2官能性フェノール化合物、3官能性フェノール化合物、4官能性以上のフェノール化合物などを使用することができ、例えば、2官能性フェノール化合物として、ローケレゾール、p-クレゾール、p-メト-ブチルフェノール、p-エチルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノールなど、3官能性フェノール化合物として、フェノール、m-クレゾール、m-エチルフェノール、3, 5-50

キシレノール、m-メトキシフェノールなど、4官能性フェノール化合物として、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどを挙げることができる。これらのフェノール化合物は1種で、又は2種以上組合して使用することができる。

【0065】上記アクリル系樹脂としては、例えば、カルボキシ基、アミノ基、水酸基などの親水性の基を持つモノマーの樹脂重合体又は共重合体、親水性の基を持つモノマーとその他共重合可能なモノマーとの共重合体などが挙げられる。これらは、乳化重合、懸滴重合又は滴液重合し、必要に応じて、中和、水性化した樹脂または樹脂型を活性化して得られる樹脂である。

【0066】上記カルボキシル基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イダコン酸などを挙げることができる。

【0067】含窒素モノマーとしては、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-メチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどの含窒素アルキル（メタ）アクリレート；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-アトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド等の質合性アミド類；2-ビニルビリジン、1-ビニル-2-ビロリドン、4-ビニルビリジンなどの芳香族含窒素モノマー、アリルアミンなどが挙げられる。

【0068】水酸基含有モノマーとして、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2, 3-ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート及びボリエチレンジリコールモノ（メタ）アクリレート等の、多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化合物；上記多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化合物にε-カプロラクトンを開環重合した化合物などが挙げられる。

【0069】その他のモノマーとして、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブロピル（メタ）アクリレート、イソブロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ローオクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリ

[特許]2003-403692

「受付日」平成19.05.16

8

(8)

特開2002-275642

13

レート等の説明欄1～24のアルキル(メタ)アクリレート、ステレン、酢酸ビニルなどを挙げられる。これらの化合物は、1種で、又は2種以上を組合せて使用することができる。本発明において、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート又はメタアクリレートを意味する。

【0070】上記ウレタン系樹脂としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等のポリオールとジイソシアネートからなるポリウレタンを必要に応じてジオール、ジアミン等のような2種以上の活性水素を持つ低分子量化合物である鎮静長剤の存在下で製造し、水中に安定に分散もしくは溶解させたものを好適に使用でき、公知のものを広く使用できる(例えば特公昭42-24192号、特公昭42-24194号、特公昭42-5118号、特公昭49-986号、特公昭49-33104号、特公昭50-15027号、特公昭53-29175号(公報登録))。ポリウレタン樹脂を水中に安定に分散もしくは溶解させる方法としては、例えば下記の方法が利用できる。

【0071】(1) ポリウレタンポリマーの側鎖又は末端に水酸基、アミノ基、カルボキシル基等のイオン性基を導入することにより親水性を付与し、自己乳化により水中に分散又は溶解する方法。

【0072】(2) 反応の完結したポリウレタンポリマー又は末端イソシアネート基をオキシム、アルコール、フェノール、メルカプタン、アミン、直鎖或短ソーダ等のプロック剤でプロックしたポリウレタンポリマーを乳化剤と機械的剪断力を用いて強制的に水中に分散する方法。さらに末端イソシアネート基を持つウレタンポリマーを水/乳化剤/顕料共溶媒と混合し機械的剪断力を用いて分散化と高分子量化を行なう方法。

【0073】(3) ポリウレタン主原料のポリオールとしてポリエーテングリコールのごとき水溶性ポリオールを使用し、水に可溶をポリウレタンとして水中に分散又は溶解する方法。

【0074】上記ポリウレタン系樹脂には、前述の分散又は溶解方法については單一方法に限られるものではなく、各々の方法によって得られた混合物も使用できる。

【0075】上記ポリウレタン系樹脂の合成に使用できるジイソシアネートとしては、芳香族、環状及び脂肪族のジイソシアネートが挙げられ、具体的にはヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニルジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1, 3-(ジイソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4-(ジイソシアナトメチル)シクロヘキサン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-50%対して10~2, 000重量部、特に100~1, 00

14

トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、2, 4-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニルジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート等が挙げられる。これらのうち2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが特に好適しい。

【0076】上記ポリウレタン系樹脂の市販品としては、ハイドランHW-980、同HW-940、同HW-950(いずれも大日本インキ化学工業(株)製)、スーパーフレックス100D、同150、同3438D(いずれも第一工業製革(株)製)などを導入などができる。

【0077】上記ポリビニルアルコール樹脂としては、ケン化度9.7%以上のポリビニルアルコールであることが好ましく、なかでもケン化度9.8%以上の、いわゆる完全ケン化ポリビニルアルコールであることが特に好適しく、また該平均分子量が3, 000~100, 000の範囲内にあることが好適である。

【0078】上記ポリオキシアルキレン樹脂としては、ポリオキシエチレン類又はポリオキシプロピレン類を有するものが好適に使用でき、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、上記ポリオキシエチレン類と上記ポリオキシプロピレン類とがプロック状に結合したプロック化ポリオキシアルキレングリコールなどを挙げることができる。

【0079】上記オレフィン-カルボン酸系樹脂としては、エチレン、プロピレン等のオレフィンと聚合性不飽和カルボン酸との共重合体の、及び該共重合体の分散液に重合性不飽和化合物を加えて乳化処合しさらに粒子内架橋してなる樹脂の2種から選ばれる少なくとも1種の水分散性又は水溶性樹脂を使用できる。

【0080】上記共重合体のは、オレフィンと(メタ)アクリル酸やマレイン酸等の不飽和カルボン酸との1種又は2種以上の共重合体である。該共重合体においては、該不飽和カルボン酸の含有量が3~80重量%、好ましくは5~40重量%の範囲内であることが適当であり、共重合体中の酸素を活性化物質で中和することにより水に分散できる。

【0081】上記組合せは、共重合体の水分散液に、重合性不飽和化合物を加えて乳化処合し、さらに粒子内架橋してなる樹脂樹脂である。該重合性不飽和化合物としては、例えば前述水分散性又は水溶性のアクリル系樹脂の説明で列挙したビニルモノマー類等が挙げられ、1種又は2種以上の組合せして使用できる。

【0082】水溶性高分子化合物(C)の配合割合は、ウランを含む水溶液(A)の固形分100重量部に

[特許]2003-403692

[受付日]平成19.05.15

9

(9)

特開2002-275642

15

0塗装部の範囲内が被の安定性、防食性などの点から好ましい。

【0083】下地処理剤は、中性もしくは酸性領域で供給される液体となるので、特にPH1~7、特に1~5の範囲が好ましい。

【0084】下地処理剤には、必要に応じて、例えば、上記した成分以外に、増粘剤、界面活性剤、防腐剤、分散剤（タンニン酸、フィチン酸、ベンゾトリアソールなど）、着色剤、体质調和剤、防腐剤などを含有することができる。

【0085】また、下地処理剤には、必要に応じて、例えば、メタノール、エタノール、イソブロピルアルコール、エチレングリコール系、プロピレングリコール系等の相溶性溶剤で希釈して使用することができる。

【0086】次に、本発明の塗装鋼板について詳細に説明する。

#### 【0087】塗装鋼板

本発明の塗装鋼板に用いられる下地金属材料としては、特に鉄素されるものではなく、例えば、冷延鋼板、焼鍛鋼板めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、第一亜鉛合金めっき鋼板、ニッケルー亜鉛合金めっき鋼板、アルミニウムー亜鉛合金めっき鋼板（例えば、「ガルバリウム」、「ガルファン」という商品名で販売されている合金めっき鋼板）、アルミニウムめっき鋼板、アルミニウム板などを挙げることができる。また、下地金属材料としては通常熱処理のものが適しているが、クロム酸洗浄液、リン酸鉻酸処理、複合酸化膜処理などの化成処理を施したものに使用しても特に問題はない。

【0088】上記下地金属材料の表面に前述下地処理剤を塗布、乾燥させて表面処理皮膜が形成される。

【0089】下地処理剤は、下地金属材料（組立立てられたものであっても構わない）上に、それ自身堅硬の成膜方法、例えば、浸漬法、シャワー塗装、スプレー塗装、ロール塗装、電着塗装などによって成膜することができる。下地処理剤の乾燥条件は、通常、素材到達最高温度が約60~250°Cとなる条件で約2秒から約30分間乾燥させることができるのである。

【0090】また、下地処理剤の成膜物膜厚としては通常、0.001~10μm、特に0.1~3μmの範囲が好ましい。0.001μm未満になると、耐食性、防水性などの性能が劣り、一方10μmを超えると、表面処理膜が弱れたり加工性が低下したりするので好ましくない。

【0091】上記表面処理皮膜上に下塗り塗膜を介して、又は介さずに上塗り塗膜が被覆される。下塗り塗料、上塗り塗料の種類による制限は特になく、目的に応じて適宜選定すればよい。例えば、塗料組成物は、その形態から溶剤型塗料、水性型塗料、粉末型塗料などに、その硬化方式から熱付け型塗料、光硬化型塗料、冷却硬化型塗料などに、また、塗料組成物を塗布、乾燥して母

50  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100  
101  
102  
103  
104  
105  
106  
107  
108  
109  
110  
111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130  
131  
132  
133  
134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141  
142  
143  
144  
145  
146  
147  
148  
149  
150  
151  
152  
153  
154  
155  
156  
157  
158  
159  
160  
161  
162  
163  
164  
165  
166  
167  
168  
169  
170  
171  
172  
173  
174  
175  
176  
177  
178  
179  
180  
181  
182  
183  
184  
185  
186  
187  
188  
189  
190  
191  
192  
193  
194  
195  
196  
197  
198  
199  
200  
201  
202  
203  
204  
205  
206  
207  
208  
209  
210  
211  
212  
213  
214  
215  
216  
217  
218  
219  
220  
221  
222  
223  
224  
225  
226  
227  
228  
229  
230  
231  
232  
233  
234  
235  
236  
237  
238  
239  
240  
241  
242  
243  
244  
245  
246  
247  
248  
249  
250  
251  
252  
253  
254  
255  
256  
257  
258  
259  
260  
261  
262  
263  
264  
265  
266  
267  
268  
269  
270  
271  
272  
273  
274  
275  
276  
277  
278  
279  
280  
281  
282  
283  
284  
285  
286  
287  
288  
289  
290  
291  
292  
293  
294  
295  
296  
297  
298  
299  
300  
301  
302  
303  
304  
305  
306  
307  
308  
309  
310  
311  
312  
313  
314  
315  
316  
317  
318  
319  
320  
321  
322  
323  
324  
325  
326  
327  
328  
329  
330  
331  
332  
333  
334  
335  
336  
337  
338  
339  
340  
341  
342  
343  
344  
345  
346  
347  
348  
349  
350  
351  
352  
353  
354  
355  
356  
357  
358  
359  
360  
361  
362  
363  
364  
365  
366  
367  
368  
369  
370  
371  
372  
373  
374  
375  
376  
377  
378  
379  
380  
381  
382  
383  
384  
385  
386  
387  
388  
389  
390  
391  
392  
393  
394  
395  
396  
397  
398  
399  
400  
401  
402  
403  
404  
405  
406  
407  
408  
409  
410  
411  
412  
413  
414  
415  
416  
417  
418  
419  
420  
421  
422  
423  
424  
425  
426  
427  
428  
429  
430  
431  
432  
433  
434  
435  
436  
437  
438  
439  
440  
441  
442  
443  
444  
445  
446  
447  
448  
449  
450  
451  
452  
453  
454  
455  
456  
457  
458  
459  
460  
461  
462  
463  
464  
465  
466  
467  
468  
469  
470  
471  
472  
473  
474  
475  
476  
477  
478  
479  
480  
481  
482  
483  
484  
485  
486  
487  
488  
489  
490  
491  
492  
493  
494  
495  
496  
497  
498  
499  
500  
501  
502  
503  
504  
505  
506  
507  
508  
509  
510  
511  
512  
513  
514  
515  
516  
517  
518  
519  
520  
521  
522  
523  
524  
525  
526  
527  
528  
529  
530  
531  
532  
533  
534  
535  
536  
537  
538  
539  
540  
541  
542  
543  
544  
545  
546  
547  
548  
549  
550  
551  
552  
553  
554  
555  
556  
557  
558  
559  
5510  
5511  
5512  
5513  
5514  
5515  
5516  
5517  
5518  
5519  
5520  
5521  
5522  
5523  
5524  
5525  
5526  
5527  
5528  
5529  
5530  
5531  
5532  
5533  
5534  
5535  
5536  
5537  
5538  
5539  
5540  
5541  
5542  
5543  
5544  
5545  
5546  
5547  
5548  
5549  
55410  
55411  
55412  
55413  
55414  
55415  
55416  
55417  
55418  
55419  
55420  
55421  
55422  
55423  
55424  
55425  
55426  
55427  
55428  
55429  
55430  
55431  
55432  
55433  
55434  
55435  
55436  
55437  
55438  
55439  
55440  
55441  
55442  
55443  
55444  
55445  
55446  
55447  
55448  
55449  
55450  
55451  
55452  
55453  
55454  
55455  
55456  
55457  
55458  
55459  
55460  
55461  
55462  
55463  
55464  
55465  
55466  
55467  
55468  
55469  
55470  
55471  
55472  
55473  
55474  
55475  
55476  
55477  
55478  
55479  
55480  
55481  
55482  
55483  
55484  
55485  
55486  
55487  
55488  
55489  
55490  
55491  
55492  
55493  
55494  
55495  
55496  
55497  
55498  
55499  
554100  
554101  
554102  
554103  
554104  
554105  
554106  
554107  
554108  
554109  
554110  
554111  
554112  
554113  
554114  
554115  
554116  
554117  
554118  
554119  
554120  
554121  
554122  
554123  
554124  
554125  
554126  
554127  
554128  
554129  
554130  
554131  
554132  
554133  
554134  
554135  
554136  
554137  
554138  
554139  
554140  
554141  
554142  
554143  
554144  
554145  
554146  
554147  
554148  
554149  
554150  
554151  
554152  
554153  
554154  
554155  
554156  
554157  
554158  
554159  
554160  
554161  
554162  
554163  
554164  
554165  
554166  
554167  
554168  
554169  
554170  
554171  
554172  
554173  
554174  
554175  
554176  
554177  
554178  
554179  
554180  
554181  
554182  
554183  
554184  
554185  
554186  
554187  
554188  
554189  
554190  
554191  
554192  
554193  
554194  
554195  
554196  
554197  
554198  
554199  
554200  
554201  
554202  
554203  
554204  
554205  
554206  
554207  
554208  
554209  
554210  
554211  
554212  
554213  
554214  
554215  
554216  
554217  
554218  
554219  
554220  
554221  
554222  
554223  
554224  
554225  
554226  
554227  
554228  
554229  
554230  
554231  
554232  
554233  
554234  
554235  
554236  
554237  
554238  
554239  
554240  
554241  
554242  
554243  
554244  
554245  
554246  
554247  
554248  
554249  
554250  
554251  
554252  
554253  
554254  
554255  
554256  
554257  
554258  
554259  
554260  
554261  
554262  
554263  
554264  
554265  
554266  
554267  
554268  
554269  
554270  
554271  
554272  
554273  
554274  
554275  
554276  
554277  
554278  
554279  
554280  
554281  
554282  
554283  
554284  
554285  
554286  
554287  
554288  
554289  
554290  
554291  
554292  
554293  
554294  
554295  
554296  
554297  
554298  
554299  
554300  
554301  
554302  
554303  
554304  
554305  
554306  
554307  
554308  
554309  
554310  
554311  
554312  
554313  
554314  
554315  
554316  
554317  
554318  
554319  
554320  
554321  
554322  
554323  
554324  
554325  
554326  
554327  
554328  
554329  
554330  
554331  
554332  
554333  
554334  
554335  
554336  
554337  
554338  
554339  
554340  
554341  
554342  
554343  
554344  
554345  
554346  
554347  
554348  
554349  
554350  
554351  
554352  
554353  
554354  
554355  
554356  
554357  
554358  
554359  
554360  
554361  
554362  
554363  
554364  
554365  
554366  
554367  
554368  
554369  
554370  
554371  
554372  
554373  
554374  
554375  
554376  
554377  
554378  
554379  
554380  
554381  
554382  
554383  
554384  
554385  
554386  
554387  
554388  
554389  
554390  
554391  
554392  
554393  
554394  
554395  
554396  
554397  
554398  
554399  
554400  
554401  
554402  
554403  
554404  
554405  
554406  
554407  
554408  
554409  
554410  
554411  
554412  
554413  
554414  
554415  
554416  
554417  
554418  
554419  
554420  
554421  
554422  
554423  
554424  
554425  
554426  
554427  
554428  
554429  
554430  
554431  
554432  
554433  
554434  
554435  
554436  
554437  
554438  
554439  
554440  
554441  
554442  
554443  
554444  
554445  
554446  
554447  
554448  
554449  
554450  
554451  
554452  
554453  
554454  
554455  
554456  
554457  
554458  
554459  
554460  
554461  
554462  
554463  
554464  
554465  
554466  
554467  
554468  
554469  
554470  
554471  
554472  
554473  
554474  
554475  
554476  
554477  
554478  
554479  
554480  
554481  
554482  
554483  
554484  
554485  
554486  
554487  
554488  
554489  
554490  
554491  
554492  
554493  
554494  
554495  
554496  
554497  
554498  
554499  
554500  
554501  
554502  
554503  
554504  
554505  
554506  
554507  
554508  
554509  
554510  
554511  
554512  
554513  
554514  
554515  
554516  
554517  
554518  
554519  
554520  
554521  
554522  
554523  
554524  
554525  
554526  
554527  
554528  
554529  
554530  
554531  
554532  
554533  
554534  
554535  
554536  
554537  
554538  
554539  
554540  
554541  
554542  
554543  
554544  
554545  
554546  
554547  
554548  
554549  
554550  
554551  
554552  
554553  
554554  
554555  
554556  
554557  
554558  
554559  
554560  
554561  
554562  
554563  
554564  
554565  
554566  
554567  
554568  
554569  
554570  
554571  
554572  
554573  
554574  
554575  
554576  
554577  
554578  
554579  
554580  
554581  
554582  
554583  
554584  
554585  
554586  
554587  
554588  
554589  
554590  
554591  
554592  
554593  
554594  
554595  
554596  
554597  
554598  
554599  
554600  
554601  
554602  
554603  
554604  
554605  
554606  
554607  
554608  
554609  
554610  
554611  
554612  
554613  
554614  
554615  
554616  
554617  
554618  
554619  
554620  
554621  
554622  
554623  
554624  
554625  
554626  
554627  
554628  
554629  
554630  
554631  
554632  
554633  
554634  
554635  
554636  
554637  
554638  
554639  
554640  
554641  
554642  
554643  
554644  
554645  
554646  
554647  
554648  
554649  
554650  
554651  
554652  
554653  
554654  
554655  
554656  
554657  
554658  
554659  
554660  
554661  
554662  
554663  
554664  
554665  
554666  
554667  
554668  
554669  
554670  
554671  
554672  
554673  
554674  
554675  
554676  
554677  
554678  
554679  
554680  
554681  
554682  
554683  
554684  
554685  
554686  
554687  
554688  
554689  
554690  
554691  
554692  
554693  
554694  
554695  
554696  
554697  
554698  
554699  
554700  
554701  
554702  
554703  
554704  
554705  
554706  
554707  
554708  
554709  
554710  
554711  
554712  
554713  
554714  
554715  
554716  
554717  
554718  
554719  
554720  
554721  
554722  
554723  
554724  
554725  
554726  
554727  
554728  
554729  
554730  
554731  
554732  
554733  
554734  
554735  
554736  
554737  
554738  
554739  
554740  
554741  
554742  
554743  
554744  
554745  
554746  
554747  
554748  
554749  
554750  
554751  
554752  
554753  
554754  
554755  
554756  
554757  
554758  
554759  
554760  
554761  
554762  
554763  
554764  
554765  
554766  
554767  
554768  
554769  
554770  
554771  
554772  
554773  
554774  
554775  
554776  
554777  
554778  
554779  
554780  
554781  
554782  
554783  
554784  
554785  
554786  
554787  
554788  
554789  
554790  
554791  
554792  
554793  
554794  
554795  
554796  
554797  
554798  
554799  
554800  
554801  
554802  
554803  
554804  
554805  
554806  
554807  
554808  
554809  
554810  
554811  
554812  
554813  
554814  
554815  
554816  
554817  
554818  
554819  
554820  
554821  
554822  
554823  
554824  
554825  
554826  
554827  
554828  
554829  
554830  
554831  
554832  
554833  
554834  
554835  
554836  
554837  
554838  
554839  
554840  
554841  
554842  
554843  
554844  
554845  
554846  
554847  
554848  
554849  
554850  
554851  
554852  
554853  
554854  
554855  
554856  
554857  
554858  
554859  
554860  
554861  
554862  
554863  
554864  
554865  
554866  
554867  
554868  
554869  
554870  
554871  
554872  
554873  
554874  
554875  
554876  
554877  
554878  
554879  
554880  
554881  
554882  
554883  
554884  
554885  
554886  
554887  
554888  
554889  
554890  
554891  
554892  
5

[特許]2003-403692

[受付日]平成19.05.15

10

(10)

特開2002-275648

18

を、2, 3'-アソビス(2, 4-ジメチルワレニトリル)6部よりも少ない量とともに約2時間を要して液下する。液下終了後両温度で、さらに5時間反応を続けると重合率がほぼ100%、固形分約83%、融点約87の褐色透明な樹脂溶液が得られる。この樹脂溶液500部に対してジメチルアミノエタノール108部を混合し、加水後十分に搅拌することによって固形分30%のアクリル樹脂水分散液(C1)を得た。

【0106】アミン活性エポキシ樹脂の製造

製造例9

搅拌装置、測定冷却器、温度計、液体滴下装置を備えた反応装置に、エピコート1000gレジン(シェル化学会製エポキシ樹脂；分子量3, 760)1, 880g(0.5モル)とメタルイソブチルケトン/キシレン=1/1(質量比)の混合溶媒1, 000gを加えたら後、搅拌開始し、均一に搅拌した。その後70℃まで冷却し、液体滴下装置に分取したジ(n-プロパンオール)アミン70gを30分間を要して液下した。この間、反応温度を70℃に保持した。液下終了後120℃で2時間保持し、反応を完結させることにより、固形分66%のアミン活性エポキシ樹脂を得た。得られた樹脂1, 000gに対して83%の過酸25部を混合し、加水後十分に搅拌することによって、固形分30%のアミン活性エポキシ樹脂水分散液(C2)を得た。

【0107】下地処理剤の製造

下地処理剤S1(実験用)

2%チタン系水性液(A1)50部、20%ジルコニアム氧化水溶液5部、30%アクリル樹脂水分散液(C1)10部及び脱イオン水85部を配合して下地処理剤S1を得た。

【0108】下地処理剤S2～S11(実験用)及び下地処理剤H1～H3(比較例用)表1に示す配合以外以上記下地処理剤S1の製造例と同様にして各下地処理剤を得た。

【0109】

【成1】

17

2)を得た。

【0100】製造例3

チタン系水性液(A2)の製造例のテトラ180-プロポキシチタンの代わりにテトラ-ブトキシチタンを使用して同様の製造条件で固形分2%のチタン系水性液(A3)を得た。

【0101】製造例4

チタン系水性液(A2)の製造例のテトラ180-プロポキシチタンの代わりにテトラ180-ブロボキシチタンの3量体を使用して同様の製造条件で固形分2%のチタン系水性液(A4)を得た。

【0102】製造例5

チタン系水性液(A2)の製造例において過酸化水素水を3倍量用い50℃で1時間かけて液下しさらにもう一度3時間熟成し固形分2%のチタン系水性液(A5)を得た。

【0103】製造例6

チタン系水性液(A3)を85℃で6時間加熱処理し、白黄色の半透明な固形分2%のチタン系水性液(A6)を得た。

【0104】製造例7

テトラ180-ブロボキシチタン10部と150-ブロボノール10部の混合物を、TKS-203(ティカ(株)製、酸化チタンソリ)を5部(固形分)、30%過酸化水素水10部、脱イオン水100部の混合物中に10℃で1時間かけて搅拌しながら液下した。その後10℃で24時間熟成し黄色透明の少し粘性のある固形分2%のチタン系水性液(A7)を得た。

【0105】アクリル樹脂の製造

製造例8

搅拌計、搅拌機、冷却器、液下ロートを備えた1Lの四ツ口フラスコに、イソプロピルアルコール180部を入れ、空気導線の後、フラスコ内の温度を85℃に調整し、エチルアクリレート140部、メチルメタクリレート88部、ステレン15部、N-ホーブトキシメチルアクリルアミド15部、2-ヒドロキシエチルアクリレート38部及びアクリル酸24部よりも少ない单量体混合物

10

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

「特許」2003-403692

[受付日]平成19.05.15

11

10

NE2002-275842

2

19

GE1772-1774-111:化成高工製社製、塗化ビニリデン樹脂、固形分30%  
(GE222-224-114):クラフト紙、ペリビニルアルコール、固形分10%

### 10.1.1.01 対象地図の作成

附錄二

### 第十一章 例題1-3

板厚0.6mm、片面の重ね付着量20g/m<sup>2</sup>の電気歪めつき複板を脱脂洗浄後、その上に上記式1に示す下地処理剤を塗装膜厚が0.3μmとなるよう塗装し、15秒間でPMT(複板の最高燃焼温度)が100°Cとなる条件で焼き付けて各試験板を作成した。ついで得られた各処理板上に、コスマー2050(西ペイント(株)製、商品名、アクリル/シリカ複合化樹脂)を塗装膜厚が0.5μmとなるよう塗装し、20秒間でPMT120°Cになる条件で焼き付けて各試験板を作成した。

[10.1.1] 得られた各試験結果に對照性及び上層組織の密着性の試験を行った。その試験結果を表表2に示す。試験は以下の基準方法に沿って行った。

【0112】耐久性：試験過程の端面部及び底面部をシールした試験容器に、JIS Z 2371に規定する塩水噴霧試験を240時間まで行い、120時間経過時及び240時間経過時ににおける底面の割れの程度を下記基準により判定した。

a : 白鶴の発生が認められない、  
 b : 白鶴の発生頻度が陰道面積の 0 %未満、  
 c : 白鶴の発生頻度が陰道面積の 5 %以上で 10 %未

三

- ・ d：白瘡の発生率が並頭面積の10%以上及び50%未満、

e: 白鷺の発生頻度が塗膜面積の50%以上。  
 [0113] 上塗装膜の密着性: 試験塗板にアミドラック  
 オリ1000ホワイト(関西ペイント(株)製、熟硬化型  
 アルキド樹脂塗料、白色)を乾燥膜厚が30μmとなる  
 ように塗装し、180℃で20分間焼付けて上塗装塗  
 板-1を得た。また別に、試験塗板にマジクロン#10  
 00ホワイト(関西ペイント(株)製、熟硬化型アクリ  
 ル樹脂塗料、白色)を乾燥膜厚が30μmとなるよう  
 に塗装し、180℃で20分間焼付けて上塗装塗板-2  
 を得た。得られた上塗装塗板-1及び上塗装塗板-2に  
 ついて、塗膜面にナイフにて深さに達する凹部を1本  
 の線を基準目状に入れて1mm角のマスクを100箇所  
 成した。この基盤目間にセロハン接着テープを密着させ  
 て瞬時にテープを剥がした際の上塗装膜の剥離程度を下  
 部基盤にとり評定した。

a: 上層地盤の刺繡が全く認められない、  
 b: 上層地盤の刺繡が1~2個認められる、  
 c: 上層地盤の刺繡が3~10個認められる、  
 d: 上層地盤の刺繡が10個以上認められる。

10114

132

[特許]2003-403692

[受付日]平成19.05.15

12

(12)

特開2002-275642

21  
22

下地材種別 No	表面仕上げ			
	耐水性 A	耐油性 B	耐溶剤性 C	マジカル D
1	A	b	a	a
2	B	a	b	a
3	C	a	a	a
4	D	a	a	a
5	E	a	b	a
6	F	a	a	a
7	G	a	a	a
8	H	a	a	a
9	I	a	a	a
10	J	a	a	a
11	K	a	a	a
12	L	a	a	a
13	M	a	a	a
14	N	a	a	a
15	O	a	a	a
16	P	a	a	a
17	Q	a	a	a
18	R	a	a	a
19	S	a	a	a
20	T	a	a	a
21	U	a	a	a
22	V	a	a	a
23	W	a	a	a
24	X	a	a	a
25	Y	a	a	a
26	Z	a	a	a

## 【0116】試験方法(2)

実施例12~22及び比較例4~8

板厚0.4mm、片面のめっき付重量120g/m<sup>2</sup>の  
被膜塗りぬき鋼板を試験用鋼板、その上に上記下地材  
塗装を乾燥膜厚が0.3μmとなるように塗装し、10  
秒間でPMT(鋼板の最高強度温度)が100°Cとなる  
条件にて乾燥板を作成した。ついで、この乾燥板上にK  
Pカラー8000プライマー(界面ペイント(株)製、  
酸性エボキシ系塗料)を乾燥膜厚が5μmとなるよう  
に塗装し、20秒間でPMTが210°Cとなる条件で塗装  
を形成し、ついでこのプライマー塗膜上にPカラー-  
580ホワイト(界面ペイント(株)製、ポリエスチル  
樹脂系塗料、白色)を乾燥膜厚が1.5μmとなるよう  
に塗装し、40秒間でPMTが215°Cとなる条件で塗付  
けて上層塗装を有する各試験板を作成した。これら  
の試験板について、上層塗装の剥離性、耐食性及び耐温  
性の試験を行った。その試験結果を後記表3に示す。各  
試験は下記の試験方法に従って行った。

【0116】上層塗装の密着性：塗膜面にナイフにて表  
面に達する鉛筆11本の墨を基盤目状に入れて1mm  
角のマス目を100個作成した。この基盤目部にセロハ  
ン粘着テープを密着させて同時にテープを剥がした際の  
上層塗装の剥離度を下記基準により評価した。  
a：上層塗装の剥離が全く認められない、  
b：上層塗装の剥離が1~2個認められる、  
c：上層塗装の剥離が3~10個認められる、  
d：上層塗装の剥離が10個以上認められる。

【0117】耐食性：70×150mmの大きさに切削  
した、上層塗装を有する試験用鋼の端面部及び裏面部を  
シールした後、試験用鋼の上面に4T折り曲げ部(塗面  
面を外側にして0.4mm厚のスペーサー4枚を挟んで  
180度折り曲げ加工した部分)を設け、試験用鋼の下  
部にクロスカット部を設けた試験板についてJISZ22  
371に規定する塩水攻撃試験を1000時間行った。

試験後の試験板における、4T折り曲げ部での白錆の発  
生程度、クロスカット部のふくれ幅、一般部(即工、カ  
ットのない中央部)のふくれ発生程度を下記基準にて評  
価した。

## 【一般部のふくれ発生範囲】

a：ふくれの発生が認められない、

b：わずかにふくれの発生が認められる、

c：かなりのふくれの発生が認められる、

d：著しいふくれの発生が認められる。

## 【クロスカット部のふくれ幅】

e：クロスカットからの片側ふくれ幅が1mm未溝、

b：クロスカットからの片側ふくれ幅が1mm以上で2  
mm未溝、c：クロスカットからの片側ふくれ幅が2mm以上で5  
mm未溝、

d：クロスカットからの片側ふくれ幅が5mm以上。

## 【4T折り曲げ部での白錆の発生程度】

a：白錆の発生が認められない、

b：白錆がわずかに発生、

c：白錆がかなり発生、

d：白錆が著しく発生。

【0118】耐湿性：上層塗装を有する試験用鋼の想面  
及び裏面部をシールした試験用鋼を、JIS X 84  
00 9.2.2に準じて耐湿試験を行った。耐湿試験  
機ボックス内の温度が49°C、相対湿度が95~100  
%の条件下試験時間は1000時間とした。試験後の試  
験用鋼の腐敗のふくれ発生程度を下記基準により評価し  
た。

a：ふくれの発生が認められない、

b：わずかにふくれの発生が認められる、

c：かなりのふくれの発生が認められる、

d：著しいふくれの発生が認められる。

## 【0119】

【走3】

[特許]2003-403692

[受付日]平成19.05.15

13

(19)

特別2002-275642

23

24

試験番号	試験結果					
	下層塗装用 N <sub>o</sub>	上層塗装 N <sub>o</sub>	初期 温度 (℃)	初期 湿度 (%)	初期 露点 (℃)	初期 風速 (m/s)
試験1	S1	S1	3	5	-2	0.2
試験2	S2	S2	2	5	-5	0.4
試験3	S3	S3	4	5	-3	0.3
試験4	S4	S4	5	5	-2	0.5
試験5	S5	S5	6	5	-1	0.6
試験6	S6	S6	7	5	0	0.7
試験7	S7	S7	8	5	-1	0.8
試験8	S8	S8	9	5	-2	0.9
試験9	S9	S9	10	5	-3	1.0
試験10	S10	S10	11	5	-4	1.1
試験11	S11	S11	12	5	-5	1.2
試験12	S12	S12	13	5	-6	1.3
試験13	H1	H1	14	5	-7	1.4
試験14	H2	H2	15	5	-8	1.5
試験15	H3	H3	16	5	-9	1.6

## 【0120】試験方法(9)

実施例23～28及び比較例7～8  
板厚0.6mm、片面のけっこう付着量20g/m<sup>2</sup>の遮  
気型外めっき鋼板を耐候防錆漆。その上に上記表1に示  
す下地処理剤を充満濃度が0.3μmとなるように塗装  
し、15秒間でPMT(鋼板の吸湿吸透速度)が100  
でとなる条件で焼き付けた後、マジクロン#1000ホ  
ワイト(調合ペイント(株)製、耐候化型アクリル樹脂  
塗料、白色)を乾燥膜厚が30μmとなるように塗装  
し、150℃で20分間焼き付けて各試験塗被を作成し  
た。

【0121】得られた各試験塗被について、耐候性及び  
塗膜の密着性の試験を行った。その試験結果を表記表4  
に示す。試験は下記の試験方法に準じて行った。

【0122】塗膜の密着性：塗装面にナイフにて素的に  
達する状況を11本の線を基盤目状に入れて1mm角の  
マス目を100個作成した。この基盤目部にセロハン粘  
着テープを密着させて瞬時にテープを剥がした際の上層  
塗膜の剥離程度を下記基準により評価した。  
 a：上層塗膜の剥離が全く認められない。  
 b：上層塗膜の剥離が1～2箇認められる。  
 c：上層塗膜の剥離が3～10箇認められる。  
 d：上層塗膜の剥離が10箇以上認められる。

【0123】耐食性：試験塗板の輪郭部及び裏面部をシ  
ールした試験塗板に、JIS Z 22371に規定する塩  
水噴霧試験を240時間まで行い、一般塗膜部の両の強  
度、クロスカット部のフレの程度を下記基準により評  
価するとともに、クロスカット部をテープで封がした後  
の塗膜剥離寸(μm)を測定した。

## 【一般部の白錆発生程度】

- a：白錆の発生が認められない。
- b：白錆の発生程度が塗膜面積の5%未満。
- c：白錆の発生程度が塗膜面積の6%以上で10%未  
満。

d：白錆の発生程度が塗膜面積の10%以上で50%未  
満。

e：白錆の発生程度が塗膜面積の50%以上。

## 【クロスカット部のふくれ幅】

- a : クロスカットからの片側ふくれ幅が1mm未満。
- b : クロスカットからの片側ふくれ幅が1mm以上で2  
mm未満。
- c : クロスカットからの片側ふくれ幅が2mm以上で5  
mm未満。
- d : クロスカットからの片側ふくれ幅が5mm以上。

## 【基盤】

13

[特許]2003-403692

[受付日]平成19.05.15

14

(14)

特開2002-275642

23

22

図4

	下地処理剤 No.	被覆性 △	上地材			寸法 mm
			一般部	穴部分	200×200mmブロック、粗粒部	
1	G1	△	△	△	△	25
2	G2	△	△	△	△	20
3	G3	△	△	△	△	10
4	G4	△	△	△	△	15
5	G5	△	△	△	△	25
6	G6	△	△	△	△	10
7	G7	△	△	△	△	20
8	G8	△	△	△	△	10
9	G9	△	△	△	△	20
10	G10	△	△	△	△	30
11	G11	△	△	△	△	25
12	G12	△	△	△	△	10
13	G13	△	△	△	△	10
14	G14	△	△	△	△	10
15	G15	△	△	△	△	10
16	G16	△	△	△	△	10
17	G17	△	△	△	△	10
18	G18	△	△	△	△	10
19	G19	△	△	△	△	10

## 【0125】試験方法(4)

実施例34~44及び比較例10~12

厚さ0.27mmの#5182アルミニウム板に脱脂洗浄液、その上に上記表に示す下地処理剤を乾燥膜厚が0.3μmとなるように塗装し、15秒間でPMT100℃となる条件で焼付けた後、エピコート1009(ジヤパンエポキシレジン社製)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ樹脂量3.500、硬化促進子量2.750)80g、ビタノール4020(日立化成工業社製、フェノール樹脂)20g、リン酸0.4gとなりるクリヤー塗料を乾燥膜厚が120mg/cm<sup>2</sup>となるようにロールコーティングで塗装し、コンペア塗装式の熱風乾燥機内を通過させて焼付け試験盤板を得た。焼付け条件は、PMTが240℃、乾燥炉内通過時間が20秒間の条件とした。得られた試験盤板について下記の試験方法に基いて各種試験を行った。その試験結果を後記表5に示す。

## 【0126】試験方法

加工性:特製ハゼ折り型デュポン耐溶性試験用い、断面端が外側になるように下部を2つ折りした試験装置の折り曲げ部の間に厚さ0.3mmのアルミニウム板を1枚挟んで試験器に設置し、接触面が平らな厚さ1kgの板の端を高さ60cmから落下げて折り曲げ部に衝撃を与えた後、折り曲げ先端部に5.5Vの電圧を5秒間通させた際の、折り曲げ先端部2mm幅の電流値(mA)を測定し、下記基準にて評価した。

- :電流値が0.5mA未満、
- :電流値が0.5mA以上で1.0mA未満、
- △:電流値が1.0mA以上で5.0mA未満、
- ×:電流値が5.0mA以上。

【0127】加工部耐食性:超音波洗浄機を用いて試験盤板の表面加工を行った表面を、リンゴ酸2g、クエン酸2g及び食塩2gを脱イオン水100mlに溶解した水溶液を充填した恒温槽に巻き始め、試験加工された試験盤板の塗装面が内容物に浸漬された状態で50℃での室内で5日間放置した後、缶を切り開き缶口の状態を観察し

下記基準にて評価した。

- :缶蓋に異常は認められない、
- :缶蓋に斑は認められないが、軽くわずか変化が認められる、

△:缶蓋に少し斑が認められる、

×:缶蓋に著しく斑が認められる、

【0128】耐食性(即ちフェザリング性):加工部耐食性を評価する場合と同様にして試験盤板に鋼線加工を行い、この缶蓋を100℃の沸騰水中に10分間浸漬後、盤面を下側にした状態でその裏の開口部を上方に引き上げるように開口し、開口端からからの油漏れを下記基準により評価した。

- :油漏の最大距離が0.2mm未満、
- :油漏の最大距離が0.2mm以上で0.5mm未満、

△:油漏の最大距離が0.5mm以上で1.0mm未満、  
×:油漏の最大距離が1.0mm以上。

【0129】溶剤耐性:試験盤板を水に浸漬し、オートクレーブ中で125℃で30分間処理した生菌の白化状態を下記基準により評価した。

- :全く白化が認められない、
- :ごくわずかに白化が認められる、

△:少し白化が認められる、

×:著しく白化が認められる。

【0130】衛生性:試験盤板と活性炭処理した水道水と、試験盤板の塗装面積1cm<sup>2</sup>に対して活性炭処理した水道水の量が1ccとなる割合で、耐熱ガラス製ポートルに入れ、蓋をしてオートクレーブ中にて125℃で30分間処理を行い、処理後の内溶液について食品衛生法認定の試験法に準じて過マンガン酸カリウムの消費量(ppm)に基づき、衛生性を評価した。

- :消費量が1ppm未満、
- :消費量が1ppm以上3ppm未満、
- △:消費量が3ppm以上10ppm未満、

×:消費量が10ppm以上。

[特許]2003-403692

[受付日]平成19.05.15

15

(15)

特開2002-275842

27

28

- 【0131】接着性：2枚の試験基板（150×5mm）の底面を被検面としてナイロンフィルムを嵌め込み、これを200°Cで60秒間加熱し、その後200°Cで30秒間加圧してナイロンを貫通面に接着させたものを試験片とした。次に、この試験片のT型引張強度を引張り試験機（標準オートグラフAGS-500A）を使用して引張り速度200mm/分、温度20°Cの条件下で測定した。5回の平均値を下記基準により評価した。
- : 3kg/5mm以上
  - : 2kg/5mm以上で3kg/5mm未満
  - △: 1kg/5mm以上で2kg/5mm未満
  - ×: 1kg/5mm未満
- 【0132】  
【東6】

下地処理番 No.	加工性	耐溶剤 性	引張り強度(4)		耐水性	耐湿性
			引張り 強度 N/mm	伸び %		
実験番号34	○	○	○	○	○	○
実験番号35	○	○	○	○	○	○
実験番号36	○	○	○	○	○	○
実験番号37	○	○	○	○	○	○
実験番号38	○	○	○	○	○	○
実験番号39	○	○	○	○	○	○
実験番号40	○	○	○	○	○	○
実験番号41	○	○	○	○	○	○
実験番号42	○	○	○	○	○	○
実験番号43	○	○	○	○	○	○
実験番号44	○	○	○	○	○	○
実験番号45	△	△	△	△	○	○
実験番号46	△	△	△	△	○	○
実験番号47	△	△	△	△	○	○
実験番号48	○	○	○	○	○	○
実験番号49	○	○	○	○	○	○
実験番号50	○	○	○	○	○	○
実験番号51	○	○	○	○	○	○
実験番号52	△	△	△	△	○	○
実験番号53	○	△	○	○	○	△
比収率12	○	△	○	○	○	△

## フロントページの焼き

(51) Int. Cl.  
C09B 5/08  
185/00  
201/00  
C23C 22/36  
28/00

F.I  
C09D 5/08  
185/00  
201/00  
C23C 22/36  
28/00

トヨード(参考)

C

(72) 権利者 遠峰 遼  
神奈川県平塚市第八橋4丁目17番1号 内  
西ペイント株式会社内